

Über eine Synthese von
5, 6, 7, 8-Tetrahydro-iso-chinolin
(Bz-Tetrahydro-iso-chinolin)
und
Über das Vorkommen von Embelin
in der Familie der Myrsinaceen

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
RUDOLF MERIAN
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG
1949

Über eine Synthese von
5, 6, 7, 8-Tetrahydro-iso-chinolin
(Bz-Tetrahydro-iso-chinolin)
und
Über das Vorkommen von Embelin
in der Familie der Myrsinaceen

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
RUDOLF MERIAN
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG
1949

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Schlittler und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 3. Mai 1949.

Prof. Dr. M. Geiger-Huber
Dekan.

Herrn *Rudolf Merian* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Mai 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Mai 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über eine Synthese von 5,6,7,8-Tetrahydro-iso-chinolin
(*Bz-Tetrahydro-iso-chinolin*)

und

Über das Vorkommen von Embelin in der Familie der Myrsinaceen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für organische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.



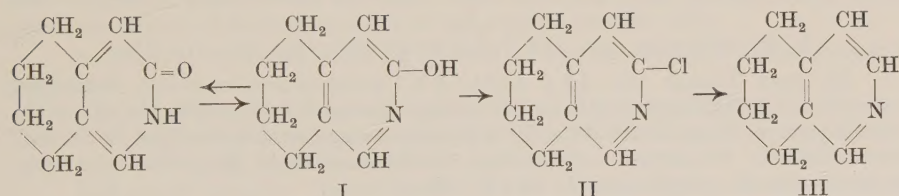
Separatabdruck aus *Helvetica Chimica Acta*, Volumen XXX,
Fasciculus Quintus, 1947, und Volumen XXXI, Fasciculus Septimus, 1948.

5, 6, 7, 8-Tetrahydro-iso-chinolin (Bz-Tetrahydro-iso-chinolin)

Für Untersuchungen auf einem andern Gebiet benötigen wir 5,6,7,8-Tetrahydro-iso-chinolin. Zum Unterschied vom entsprechenden Tetrahydro-chinolin ist diese Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben worden. *U. Basu* und *B. Banerjee* haben 3-Oxy-5,6,7,8-tetrahydro-iso-chinolin¹⁾ dargestellt und die Absicht geäußert, die im Titel genannte Base daraus herzustellen; eine entsprechende Mitteilung ist unseres Wissens aber nicht erschienen.

Das Ausgangsmaterial für das gesuchte Bz-Tetrahydro-iso-chinolin bildete der von obigen Autoren dargestellte Oxykörper. Das Verfahren zu seiner Herstellung wurde von uns teilweise modifiziert (s. experimentellen Teil).

Der 3-Oxykörper wurde zum 3-Chlor-5,6,7,8-tetrahydro-iso-chinolin chloriert und dann das Chlor katalytisch abgespalten. Für die Chlorierung benützten wir das Verfahren von *V. Prelog* und *U. Geyer* zur Chlorierung von 6-Oxy-cyclopentadeceno-2,3-pyridin²⁾. Die katalytische Halogenabspaltung wurde entsprechend der Halogenabspaltung beim 2,6-Dichlor-3,4-dimethyl-pyridin ausgeführt, wie sie von *J. P. Wibaut* und *E. C. Kooyman*³⁾ beschrieben wurde.



Das 5,6,7,8-Tetrahydro-iso-chinolin ist ein farbloses, charakteristisch riechendes Öl vom Siedepunkt 104–105°/12 mm. Seine Derivate sind fast durchwegs stark hygroskopisch; aus diesem Grunde konnten z. B. das Hydrochlorid und das Jodmethylat nicht analysiert werden, wogegen die Base, das Pikrat, das quaternäre N-Methylpikrat und das Sulfat gute Analysenresultate lieferten.

¹⁾ A. **516**, 243 (1935).

²⁾ Helv. **28**, 1682 (1945).

³⁾ R. **63**, 231 (1944).

Experimenteller Teil.

A. Darstellung von 3-Oxy-5, 6, 7, 8-tetrahydro-iso-chinolin (I)¹⁾.

Aminomethylen-cyclohexan-2-on stellten wir durch Einleiten von Ammoniak in eine Dioxanlösung von Oxymethylen-cyclohexan-2-on (1:2) dar. Die Ausbeute an umkrystallisierter Substanz betrug ca. 40%.

Das 3-Keto-4-cyan-2, 3, 5, 6, 7, 8-hexahydro-iso-chinolin erhielten wir nach der gleichen Vorschrift mit 35% Ausbeute.

Die nächste Stufe der Synthese lieferte ca. 60% 3-Oxy-5, 6, 7, 8-tetrahydro-iso-chinolin-4-carbonsäure und dazu ca. 30% bereits decarboxyliertes Produkt.

Die 4-Carbonsäure wurde in einem Vakuumsublimationsapparat (215—225°/12 mm) mit 90% Ausbeute decarboxyliert.

B. Darstellung von 5, 6, 7, 8-Tetrahydro-iso-chinolin.

1. Darstellung von 3-Chlor-5, 6, 7, 8-tetrahydro-iso-chinolin (II).

1,5 g 3-Oxy-5, 6, 7, 8-tetrahydro-iso-chinolin wurden mit 20 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden im Bombenrohr auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf Eis (ca. 300 g) gegossen und stehen gelassen, bis das überschüssige Phosphoroxychlorid zersetzt war. Es wurde von den Verunreinigungen abfiltriert und die nunmehr klare, gelb-braune Lösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion mit gesättigter Sodalösung versetzt. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rückstand blieb ein dunkelbraunes Öl. Dieses wurde im Vakuum fraktioniert: bei 145°/11 mm ging ein hellgelbes Öl über, das bei -15° krystallisierte. Dieses Produkt wurde kalt auf Ton abgepresst, wobei es schön weiss wurde. Aus Petroläther krystallisierte die Substanz in weissen Blättchen, die bei 35,5—37° schmolzen. Ausbeute: ca. 85%.

Zur Analyse wurde das Präparat 2 Tage im Exsikkator über Paraffin getrocknet.

5,000 mg Subst. gaben	11,765 mg CO ₂	und	2,664 mg H ₂ O
4,248 mg Subst. gaben	0,308 cm ³ N ₂	(20°, 738 mm)	
4,981 mg Subst. gaben	4,246 mg AgCl		
C ₉ H ₁₀ NCl (167,64)	Ber. C 64,47	H 6,01	N 8,36
	Gef. „ 64,21	„ 5,96	„ 8,20
			„ 21,09%

2. Darstellung von 5, 6, 7, 8-Tetrahydro-iso-chinolin (III).

Zu einer Lösung von 5,5 g 3-Chlor-5, 6, 7, 8-tetrahydro-iso-chinolin und 5,0 g wasserfreiem Kaliumacetat in 100 cm³ absolutem Methanol wurden 0,5 g Palladium(II)-chlorid gegeben. Dieses Gemisch wurde bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 24 Stunden waren 1055 cm³ Wasserstoff aufgenommen worden (berechnete Menge für Chlor-tetrahydro-iso-chinolin + Palladium(II)-chlorid: 990 cm³).

Die methanolische Lösung wurde vom metallischen Palladium und vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltriert, das Filtrat mit 20 cm³ 2-n. Salzsäure versetzt und das Methanol auf dem Wasserbad abdestilliert. Die zurückgebliebene, wässrige Lösung des Hydrochlorids wurde mit gesättigter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, und die jetzt milchig-weisse Lösung wiederholt ausgeäthert. Der Äther wurde mit Pottasche getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand, ein farbloses Öl, wurde im Vakuum fraktioniert: Die Hauptfraktion ging bei 114—115°/16 mm über. Ausbeute: ca. 80%.

Da das Produkt nach einmaliger Fraktionierung den erforderlichen Reinheitsgrad nicht erreicht hatte, wurde die gesamte Menge in das Pikrat übergeführt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Pikrat bei 142—144°.

¹⁾ A. 516, 243 (1935).

Zur Analyse wurde das Pikrat 2 Tage im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

3,873 mg Subst. gaben 7,100 mg CO₂ und 1,292 mg H₂O

1,974 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N₂ (23⁰, 734 mm)

C₁₅H₁₄O₇N₄ (362,29) Ber. C 49,74 H 3,89 N 15,47%

Gef. „ 50,03 „ 3,73 „ 15,46%

Das Pikrat wurde mit gesättigter Pottaschelösung zersetzt; das Gemisch wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung wiederholt mit Pottaschelösung und schliesslich noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Nachdem der Äther abdestilliert war, gingen nach einem kleinen Vorlauf ca. 60% des ursprünglich angesetzten 5,6,7,8-Tetrahydro-iso-chinolins bei 104–105⁰/12 mm über.

Zur Analyse wurde die Base frisch destilliert.

3,546 mg Subst. gaben 10,54 mg CO₂ und 2,60 mg H₂O

2,26 mg Subst. gaben 0,207 cm³ N₂ (21⁰/739 mm)

C₉H₁₁N (133,19) Ber. C 81,17 H 8,32 N 10,51%

Gef. „ 81,10 „ 8,21 „ 10,34%

n_D²⁰ = 1,5525; D₄^{20,15} = 1,03025

Quaternäres N-Methyl-pikrat:

Das Jodmethylat wurde nach der Vorschrift von *M. Freud* und *G. Bode* zur Darstellung von Iso-chinolin-jodmethylat¹⁾ hergestellt. Das Jodmethylat wurde mit Natriumpikrat in das quaternäre N-Methyl-pikrat übergeführt. Dieses wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 118,5–120⁰.

Zur Analyse wurde es 2 Tage im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

4,194 mg Subst. gaben 7,867 mg CO₂ und 1,520 mg H₂O

2,074 mg Subst. gaben 0,272 cm³ N₂ (26⁰, 742 mm)

C₁₆H₁₆O₇N₄ (376,32) Ber. C 51,06 H 4,29 N 14,89%

Gef. „ 51,18 „ 4,06 „ 14,63%

Sulfat:

Das Sulfat wurde dargestellt, indem zur Base die berechnete Menge konz. Schwefelsäure zugegeben wurde, wobei das Sulfat sofort als weisse Masse gebildet wurde. Diese wurde aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und schmolz bei 146–147⁰.

Zur Analyse wurde das Sulfat 24 Stunden im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,089 mg Subst. gaben 7,00 mg CO₂ und 2,07 mg H₂O

5,742 mg Subst. gaben 0,312 cm³ N₂ (27⁰, 737 mm)

11,06 mg Subst. gaben 11,15 mg BaSO₄

C₉H₁₃O₄NS (231,27) Ber. C 46,74 H 5,67 N 6,06 H₂SO₄ 42,41%

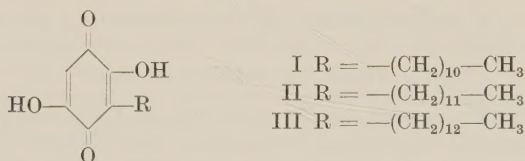
Gef. „ 46,72 „ 5,66 „ 6,00 „ 42,36%

Ferner wurden noch dargestellt das Hydrochlorid (umkrystallisiert aus Methanol-Äther, Smp. 158–160⁰), das Pikrolonat (umkrystallisiert aus Alkohol, Smp. 202–204⁰) und das Styphnat (umkrystallisiert aus Alkohol, Smp. 162–163⁰).

¹⁾ B. 42, 1758 (1909).

Über das Vorkommen von Embelin in der Familie der Myrsinaceen

Nachdem es verschiedenen Bearbeitern nicht gelungen war, die Konstitution des Embelins ($C_{17}H_{26}O_4$), eines Dioxychinons aus *Embelia ribes*, endgültig abzuklären¹⁾, haben *M. Asano* und *K. Yamaguti*²⁾ gezeigt, dass es sich um 2,5-Dioxy-3-undecyl-1,4-benzochinon (I) handelt:



In einer späteren Arbeit beschrieben *Asano* und *Yamaguti*³⁾ das Rapanon ($C_{19}H_{30}O_4$) aus *Rapanea maximoviczii* Koidz., dem sie die Konstitution (III) zuschrieben. Embelin und Rapanon sind chemisch ausserordentlich ähnlich, beide krystallisieren in leuchtend orange-gefärbten Plättchen, Embelin schmilzt bei 142° und Rapanon bei $139-140^\circ$. *Asano* und *Yamaguti* haben die Verbindungen I und III synthetisiert und I als identisch mit Embelin und III als identisch mit Rapanon befunden.

Neuerdings sind *L. F. Fieser* und *M. Chamberlin*⁴⁾ auf einem andern Weg zu den Verbindungen I, II und III gelangt und haben durch deren Vergleich mit authentischem Embelin und Rapanon die Richtigkeit der früheren Befunde bestätigen können. Es hat sich gezeigt, dass zur Identifizierung dieser Chinone deren Hydrochinon-tetraacetate geeignet sind, wogegen die freien Dioxychinone unter sich kaum Schmelzpunktsdepressionen ergeben.

Durch die Freundlichkeit von Herrn *P. O. R. Bally* in Nairobi sind wir in den Besitz von Früchten folgender Myrsinaceen gelangt: *Rapanea neurophylla*, *Embelia kilimandscharica* und *Myrsine africana*⁵⁾. Wir haben diese Früchte extrahiert, um festzustellen, ob in

¹⁾ *A. Heffter* und *W. Feuerstein*, Arch. Pharm. **238**, 15 (1900); *R. Kaul*, *A. C. Ray* und *S. Dutt*, J. Indian. Chem. Soc. **6**, 577 (1929); **8**, 231 (1931); *K. S. Nargund* und *B. W. Bhide*, ibid. **8**, 237 (1931); *K. H. Hasan* und *E. Stedman*, Soc. **1931**, 2112.

²⁾ J. Pharm. Soc. Japan **60**, 105 (1940); C. **1940** I, 3119.

³⁾ J. Pharm. Soc. Japan **60**, 585 (1940); C. **1941** II, 740.

⁴⁾ Am. Soc. **70**, 71 (1948).

⁵⁾ Vgl. *Chopra*, Indigenous Plants of India, ed. 1933, p. 586.

der Familie der Myrsinaceen noch andere Dioxychinone als Embelin und Rapanon vorkommen. Dabei haben wir vor allem auch an die Verbindung II gedacht, die bisher in der Natur noch nicht aufgefunden worden ist.

Unsere Untersuchungen ergaben, dass alle drei extrahierten Früchte Embelin enthielten. Während bei *Embelia kilimandscharica* dieses Ergebnis mit einiger Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte, war diese Tatsache bei der *Rapanea*-Art überraschend. Die bereits erwähnten Tetraacetate wurden nach einer Vorschrift von *H. R. V. Arnstein* und *A. H. Cook*¹⁾ dargestellt und wir haben diese Verbindungen mit Dihydro-embelintetraacetat (aus authentischem Embelin von *Embelia ribes*) verglichen. Die entsprechenden Vergleiche mit synthetischem Material verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. *L. Fieser*, Harvard-University.

Mischschmelzpunkte mit authentischem Embelin (I) und mit synthetischer Verbindung I (Tetraacetate):

	Authentisches Embelin, Smp. 123,5—124,5°		Synthetische Verbindung I, Smp. 124°	
	Smp.	Misch-Smp.	Smp.	Misch-Smp.
Extrakt aus <i>R. neurophylla</i>	123—124°	123—124°	124,5°	124°
Extrakt aus <i>E. kilimandscharica</i>	123—124°	123—124°	124,5°	124°
Extrakt aus <i>M. africana</i> . .	122,5—123,5°	122,5—123,5°	123—124°	123—124°

Einzig das Chinon aus *Myrsine africana* und sein Tetraacetat zeigten geringe Abweichungen gegenüber den beiden andern. Deshalb wurden zur Kontrolle noch die Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Derivaten von Rapanon und der Verbindung II bestimmt:

Mischschmelzpunkte mit dem Extrakt aus *Myrsine africana* (Tetraacetate):
Extrakt aus *Myrsine africana*, Smp. 123—124°.

	Smp.	Misch-Smp.
Rapanon (III)	116—117°	111—114° keine klare Schmelze; sintert bei 110°
Verbindung II	119—120°	117—118° sintert bei 116°

Diese Mischschmelzpunkte zeigten deutliche Depressionen, so dass das Chinon aus *Myrsine africana* weder mit II noch mit III identisch sein kann.

¹⁾ Soc. 1947, 1027.

Herr Prof. *L. Fieser* hatte ferner die Freundlichkeit, die Infrarotspektren unserer drei Extraktstoffe mit den Spektren der synthetischen Verbindungen I, II und III zu vergleichen. Die Übereinstimmung war gut, jedoch hat er festgestellt, dass man auf Grund der Infrarotspektren die Verbindungen I, II und III nicht unterscheiden kann.

Um einen weiteren Beweis für die Identität unserer drei Extraktstoffe mit Embelin zu erbringen, haben wir diese nach den Vorschriften von *Asano* und *Yamaguti* (loc. cit.) mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei wir aus allen drei Chinonen Laurinsäure erhielten. Diese wurde als Amid und als p-Toluidid identifiziert.

Experimenteller Teil.

Die Mikroanalysen wurden z. T. vom Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gysel*) und z. T. im Mikrolaboratorium der organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (*E. Thommen*) ausgeführt.

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

I. *Rapanea neurophylla*.

a) Gehaltsbestimmung.

50 g getrocknete Beeren wurden fein gepulvert. Dieses Pulver wurde 24 Stunden im *Soxhlet*-Extraktor mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung wurde filtriert und soweit eingengt, bis sich in der siedenden Lösung Krystalle abzuscheiden begannen. Dann wurde 24 Stunden bei 0° stehen gelassen. Die nunmehr fast feste Masse wurde auf eine Nutsche gebracht, der Äther abgesogen und nochmals weiter eingengt, stehen gelassen und filtriert. Die Filtrückstände wurden vereinigt und mit viel kaltem Petroläther (Sdp. $30-50^\circ$) entfettet. Dabei blieben 1,98 g dunkeloranjer Plättchen zurück. Dies entspricht einem Gehalt von 3,96% bezogen auf die getrockneten Beeren.

b) Identifizierung:

1. Chinon: Das Rohchinon wurde 3 mal aus Alkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde es 12 Stunden über P_2O_5 im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet; Smp. $144-145^\circ$.

4,358; 4,568 mg Subst. gaben 11,09; 11,66 mg CO_2 und 3,36; 3,61 mg H_2O

Rapanon ($C_{19}H_{30}O_4$) (322,43) Ber. C 70,77 H 9,38%

Embelin ($C_{17}H_{26}O_4$) (284,38) Ber. „ 69,36 „ 8,90%

Gef. „ 69,42; 69,66 „ 8,61; 8,84%

2. Reduktive Acetylierung: 300 mg Rohchinon wurden in 30 cm^3 Pyridin gelöst und mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid versetzt; diese Lösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt. Innert einer Stunde wurden portionenweise 3 g Zinkstaub eingetragen, worauf noch 3 Stunden weiter erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde vom überschüssigen Zink abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, bis eine zähe, honigartige Masse zurückblieb. Dieser Rückstand wurde mit 100 cm^3 Wasser versetzt und 24 Stunden bei 0° stehen gelassen, dann filtriert und mit viel Eiswasser nachgewaschen. Der nunmehr farblose Rückstand wog 317 mg.

Das Tetraacetat wurde 3 mal aus Alkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde es 12 Stunden über P_2O_5 im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet; Smp. $123-124^\circ$.

5,006 mg Subst. gaben 11,86 mg CO_2 und 3,62 mg H_2O

$C_{25}H_{36}O_8$ (464,54) Ber. C 64,63 H 7,81% Gef. C 64,68 H 8,09%

3. Oxydativer Abbau: 1 g Rohchinon wurde in 50 cm³ 2-proz. Natronlauge suspendiert, wobei die Farbe des Chinons von orange nach dunkelviolet umschlug. Zu dieser Suspension wurde unter mechanischem Rühren cm³-weise 3-proz. wässrige Kaliumpermanganatlösung gegeben, wobei sich die violette Suspension vorübergehend dunkelgrün färbte. Nach der Zugabe von etwa 50 cm³ Permanganatlösung trat die Grünfärbung nicht mehr auf und die Reaktionsmischung war farblos geworden; sie wurde nun auf dem Wasserbad erhitzt und weiterhin Oxydationsmittel zugegeben, bis eine bleibende Rotfärbung einen Überschuss an Kaliumpermanganat anzeigte. Der Gesamtverbrauch an Oxydationslösung betrug 152 cm³. Der geringe Überschuss von Permanganat wurde mit Formaldehyd zerstört.

Nach dem Erkalten wurde vom Braunstein abfiltriert. Das wasserklare Filtrat wurde mit 2-n. Salzsäure kongosauer eingestellt, wobei sich die entstandene Laurinsäure in weissen Flocken ausschied. Sie wurde in Äther aufgenommen, dieser mit Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Die Rohsäure (0,41 g) wurde ohne vorangehende Reinigung weiterverarbeitet.

Amid: 0,2 g Rohsäure wurden in Chloroformlösung mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt, Chloroform und überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und das rohe Säurechlorid rasch in 20 cm³ konzentrierte Ammoniaklösung eingerührt. Die ammoniakalische Suspension wurde auf das 5fache mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Es verblieben 0,18 g rohes Amid. Dieses wurde sublimiert (100°, 0,1 mm) und nachfolgend 4mal aus Benzol-Petroläther (Sdp. 30—50°) (1:1) umkrystallisiert. Zur Analyse wurde es 6 Stunden über Paraffin im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet; Smp. 96—97°.

3,100 mg Subst. gaben 8,200 mg CO₂ und 3,540 mg H₂O

3,800 mg Subst. gaben 0,242 cm³ N₂ (28°, 737 mm)

C₁₂H₂₅ON Ber. C 72,30 H 12,64 N 7,03%

(199,33) Gef. „ 72,18 „ 12,78 „ 7,00%

p-Toluidid: 0,21 g Rohsäure wurden mit 0,4 g p-Toluidin zusammen unter kurzem Luftkühler 2 Stunden bei einer Badtemperatur von 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 50 cm³ Äther aufgenommen und diese Lösung der Reihe nach mit je 50 cm³ 2-n. Salzsäure, 2-n. Natronlauge und Wasser gewaschen. Der Äther wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand blieben 0,29 g rohes p-Toluidid. Dieses wurde 5mal aus Alkohol-Wasser (1:1) umkrystallisiert. Zur Analyse wurde es 24 Stunden über P₂O₅ im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet; Smp. 83,5—84,5°.

3,708 mg Subst. gaben 10,685 mg CO₂, 3,535 mg H₂O und 0,012 mg Rückstand

5,503 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N₂ (24°, 737 mm)

C₁₀H₃₁ON Ber. C 78,84 H 10,79 N 4,84%

(289,45) Gef. „ 78,64 „ 10,67 „ 5,08%

II. Embelia kilimandscharica.

Die Beeren von Embelia kilimandscharica wurden auf dieselbe Weise extrahiert wie diejenigen von Rapanea neurophylla; das gewonnene Rohchinon (7,58%) wurde den gleichen Reaktionen unterworfen.

1. Chinon, Smp. 144—145°: 4,731 mg Subst. gaben 12,03 mg CO₂ und 3,78 mg H₂O

C₁₇H₂₆O₄ (294,38) Ber. C 69,36 H 8,90% Gef. C 69,37 H 8,94%

2. Tetraacetat, Smp. 123—124°: 3,857 mg Subst. gaben 9,126 mg CO₂ und 2,698 mg H₂O

C₂₅H₃₆O₈ (464,54) Ber. C 64,63 H 7,81% Gef. C 64,57 H 7,83%

3. Amid, Smp. 102—103°: 3,926 mg Subst. gaben 10,383 mg CO₂ und 4,417 mg H₂O; 3,651 mg Subst. gaben 0,237 cm³ N₂ (27°, 739 mm)

C ₁₂ H ₂₅ ON	Ber. C 72,30	H 12,64	N 7,03%
(199,33)	Gef. „ 72,17	„ 12,59	„ 7,18%

4. p-Toluidid, Smp. 83,5—84,5°: 3,689 mg Subst. gaben 10,630 mg CO₂ und 3,500 mg H₂O; 5,412 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N₂ (28°, 743 mm)

C ₁₉ H ₃₁ ON	Ber. C 78,84	H 10,79	N 4,84%
(289,45)	Gef. „ 78,63	„ 10,62	„ 5,08%

III. *Myrsine africana*.

Die getrockneten Beeren wurden 48 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen, wobei die harten Beerenkerne intakt blieben und nur die äusseren Schichten abgeschält und fein gemahlen wurden. Die intakten Beerenkerne wurden auf einem Sieb vom gepulverten Beerenäussern getrennt und in einem Stahlmörser zerschlagen. Die Extraktion des Kernpulvers mit Äther gab reichlich dunkelgefärbtes Fett, jedoch kein Chinon. Das Fett wurde nicht weiter untersucht.

Die gepulverte Beerenschale lieferte durch Extraktion mit Äther das gesuchte Rohchinon (2,47%); dieses wurde den gleichen Reaktionen unterworfen wie das Extrakt aus *Rapanea neurophylla*.

1. Chinon, Smp. 142—143°: 4,022 mg Subst. gaben 10,273 mg CO₂ und 3,096 mg H₂O
C₁₇H₂₆O₄ (294,38) Ber. C 69,36 H 8,90% Gef. C 69,70 H 8,61%

2. Tetraacetat, Smp. 122,5—123,5°: 4,103 mg Subst. gaben 9,754 mg CO₂ und 2,940 mg H₂O
C₂₅H₃₆O₈ (464,54) Ber. C 64,63 H 7,81% Gef. C 64,80 H 8,02%

3. Amid, Smp. 95—96°: 3,516 mg Subst. gaben 0,226 cm³ N₂ (21°, 745 mm)
C₁₂H₂₅ON (199,33) Ber. N 7,03% Gef. N 7,32%

4. p-Toluidid, Smp. 83,5—84,5°: 4,461 mg Subst. gaben 0,195 cm³ N₂ (22°, 744 mm)
C₁₉H₃₁ON (289,45) Ber. N 4,84% Gef. N 4,70%

Zusammenfassung.

Aus *Rapanea neurophylla*, *Embelia kilimandscharica* und *Myrsine africana* wurde 2,5-Dioxy-3-undecyl-1,4-benzochinon, Embelin, extrahiert.

Curriculum vitae

Am 17. September 1922 wurde ich, Rudolf Christian Merian, Sohn des dipl. Masch.-Ing. Eduard Merian, Direktor, und der Marguerite, geb. de Pourtalès, in Niederschöntal (Baselland) geboren. Heimatberechtigt bin ich in Basel.

Die Primarschule besuchte ich in Frenkendorf (Baselland) und in Basel, die Mittelschule in Basel. Im Frühjahr 1941 bestand ich am Humanistischen Gymnasium die Maturitätsprüfung (Typus A) und immatrikulierte mich in der medizinischen Fakultät, mit der Absicht, mich später dem Chemiestudium zuzuwenden. Nach längerem Unterbruch der Studien infolge Militärdienstes trat ich im Juli 1942 in die Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät über. Im Wintersemester 1944—1945 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie und im Sommersemester 1946 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Mai 1946 begann ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Schlittler eine Dissertation aus dem Gebiet der Yohimbin-Alkaloide. Diese Arbeit musste ich im März 1948 abbrechen und mit einer neuen Arbeit über die Inhaltsstoffe von Myrsinaceen beginnen. Diese Arbeit wurde im Oktober 1948 abgeschlossen.

Vorlesungen und Praktika besuchte ich bei folgenden Herren Professoren und Dozenten: Bucher, Buchner, Bürki, Edelbacher, Erlenmeyer, Grob, Hagenbach, Huber, Kuhn, Miescher, Mislin, Portmann, Reichstein, Ruggli, Rupe, Schlittler, Senn, Vischer, Wehrli, Wizinger.

